

26/2/1
Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

000586784

WPI Acc No: 1968-23379Q/196800

Prepn of cationic water-sol polyamides useful in paper

Patent Assignee: SANDOZ AG (SANO)

Number of Countries: 011 Number of Patents: 013

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
Patent No	Kind	Date	Week			
NL 6813708	A					196800 B
BE 721332	A					196801
ZA 6805823	A					196801
FR 1583363	A					197018
JP 70016223	B					197023
CH 491153	A					197034
GB 1213745	A					197046
CA 869593	A					197118
US 3632559	A					197206
SU 382294	A	19740705				197505
NL 156421	B	19780417				197817
DE 1795392	B	19780427				197818
DE 1795392	A	19720105				198531

Priority Applications (No Type Date): CH 6713569 A 19670928

Abstract (Basic): NL 6813708 A

Cationic, water-soluble polyamides are prepared by (i) reacting a polyalkylene polyamine which contains 2 primary amino groups, 1 secondary amino group and C2-4 alkylene groups, with a dicarboxylic acid of the formula $\text{HOOC-C}_m\text{H}_{2m}\text{-COOH}$, where $m=4-8$, or a functional derivative of such an acid, in a molar ratio of 0.85-1.2 : 1, and (ii) reacting the product in aqueous solution with a difunctional alkylating agent until the alkylating agent is exhausted; the alkylating agent is used in such an amount that the alkylation product remains in solution.



11 1.583.363

BREVET D'INVENTION

- (21) N° du procès verbal de dépôt 167.684 - Paris.
(22) Date de dépôt 26 septembre 1968, à 15 h 12 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 15 septembre 1969.
(46) Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 24 octobre 1969 (n° 43).
(51) Classification internationale C 08 g 20/00//D 21.

(54) **Polyamides à cations actifs.**

(72) Invention : Max Matter et Rolf Oberholzer.

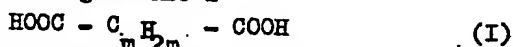
(71) Déposant : Société dite : SANDOZ S.A. Société par actions, résidant en Suisse.

Mandataire : Jean Casanova, Ingénieur-Conseil.

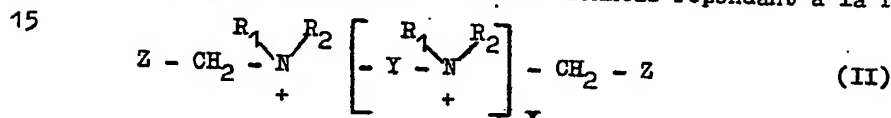
(30) Priorité conventionnelle :

(32) (33) (31) *Brevet déposé en Suisse le 28 septembre 1967, n° 13.569/67 aux noms
de Max Matter et Rolf Oberholzer.*

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de nouveaux polyamides solubles dans l'eau et à cations actifs, procédé selon lequel on fait réagir des polyalkylène-polyamines qui contiennent deux groupes amino primaires, au moins un groupe amino secondaire et des groupes alkylènes renfermant de 2 à 4 atomes de carbone, avec des acides dicarboxyliques répondant à la formule générale I



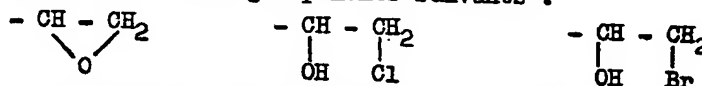
dans laquelle m désigne un nombre entier de 4 à 8, ou avec un dérivé fonctionnel d'un tel acide dicarboxylique, dans un rapport molaire de 0,85:1 à 1,2:1, et on alkyle jusqu'à épuisement de l'agent d'alkylation les produits de réaction qui seront nommés ci-dessous "polyamides" ou encore "produits intermédiaires", en solution aqueuse, avec des agents d'alkylation bifonctionnels répondant à la formule II



dans laquelle

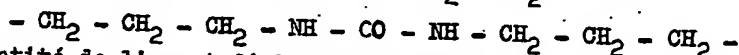
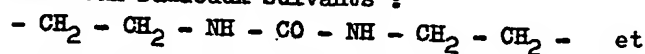
x désigne un nombre entier de 0 à 7,

Z désigne l'un des groupements suivants :



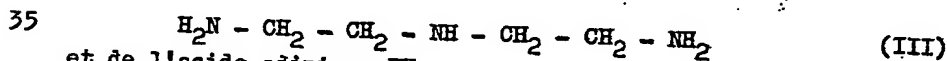
R₁ et R₂ représentent chacun un groupe alkyle inférieur ou un groupe hydroxy-alkyle inférieur et

Y représente un radical alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, un radical 2-hydroxy-1.3-propylène ou l'un des deux radicaux suivants :

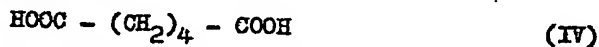


la quantité de l'agent d'alkylation bifonctionnel étant choisie de telle façon que le produit d'alkylation reste encore en solution.

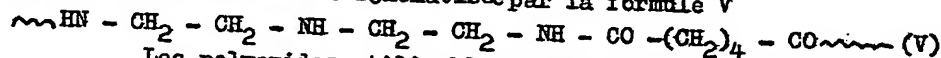
Pour préparer les produits finals on part par exemple de polyamides qui ont été obtenus à partir de la diéthylène-triamine III



et de l'acide adipique IV



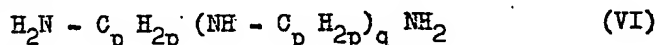
et dont la structure est schématisée par la formule V



Les polyamides utilisables comme corps de départ dans le procédé de l'invention peuvent se préparer par des procédés

connus, par exemple à partir de la triéthylène-tétramine, de la tétraéthylène-pentamine, de la tri-(1.2-propylène)-tétramine, de la di-(1.3-propylène)-triamine ou de la di-(1.4-butylène)-triamine. Les "polyalkylène-polyamines" nécessaires à cette fin correspondent

5 à la formule VI



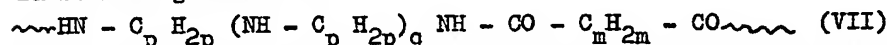
dans laquelle

p désigne un nombre entier de 2 à 4 et

q désigne un nombre entier de 1 à 4.

10 Les acides dicarboxyliques de formule I sont des composés connus. Ils peuvent être transformés, par réaction avec les polyalkylène-polyamines, par exemple en solution aqueuse concentrée, en sels correspondants, lesquels, lorsqu'ils sont chauffés, perdent de l'eau et engendrent ainsi les polyamides répondant à

15 la formule générale VII



On peut également préparer ces polyamides en partant, non plus des acides dicarboxyliques libres I, mais de leurs dérivés fonctionnels, par exemple de leurs anhydrides, de leurs esters méthyliques ou de leurs chlorures, et l'on peut ainsi obtenir les

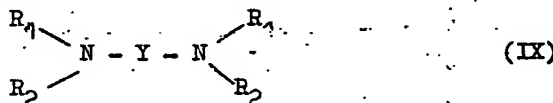
20 polyamides dans des conditions plus douces. Les agents d'alkylation bifonctionnels de formule II, qui seront nommés "réticulants" dans ce qui suit, peuvent s'obtenir par réaction de l'épichlorhydrine avec des amines secondaires

25 répondant à la formule VIII



dans laquelle

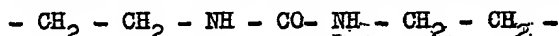
30 R_1 et R_2 représentent chacun un groupe alkyle inférieur ou un groupe hydroxy-alkyle inférieur, ou avec des bis-amines tertiaires répondant à la formule IX



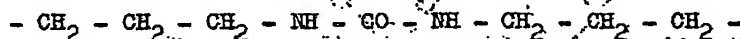
35

dans laquelle

Y représente un radical alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone ou l'un des deux radicaux suivants :

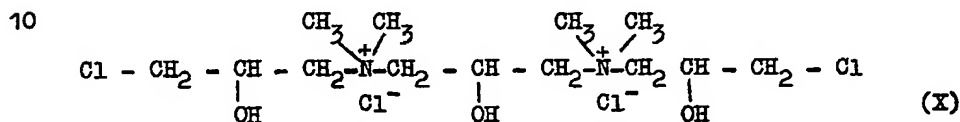
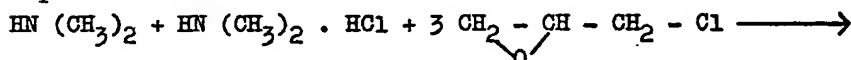


40

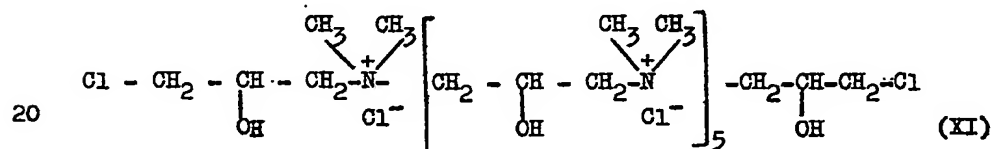
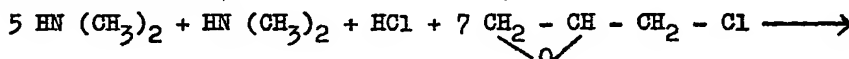


et R_1 et R_2 ont les significations indiquées ci-dessus, ou avec des mélanges des amines VIII et IX.

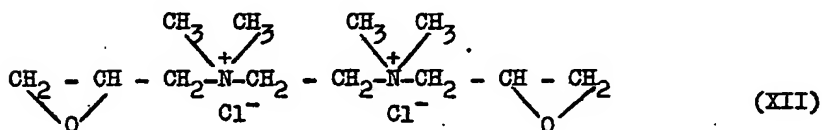
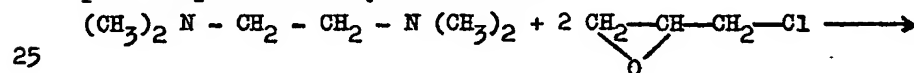
Dans cette réaction les amines libres de formules générales VIII et IX ou leurs sels, par exemple leurs chlorhydrates ou leurs sulfates, peuvent être utilisés en solution aqueuse. Par exemple à partir de 2 moles de diméthylamine, 1 mole d'acide chlorhydrique et 3 moles d'épichlorhydrine, en présence d'eau, on obtient un réticulant bifonctionnel approprié, selon le schéma réactionnel représenté ci-dessous :



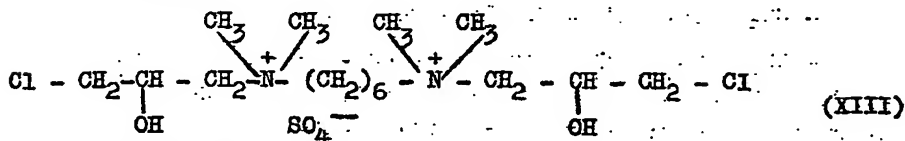
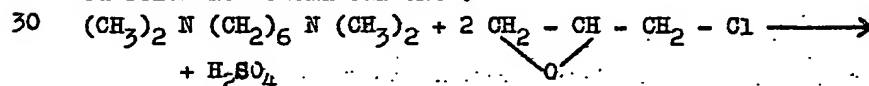
En faisant varier les rapports molaires on peut obtenir, par une réaction du même type, des composés analogues ayant des longueurs de chaînes différentes, par exemple conformément au schéma suivant :



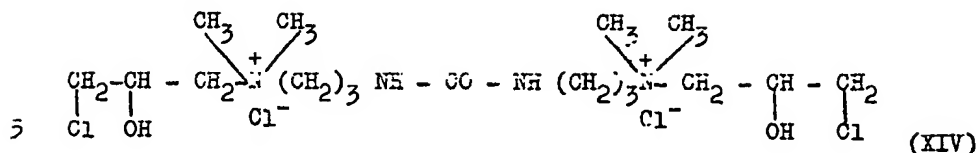
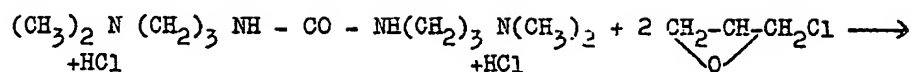
Un autre genre d'agents d'alkylation bifonctionnels se forme à partir de bis-amines tertiaires et de l'épichlorhydrine, par exemple de la façon suivante :



ou selon le schéma suivant :

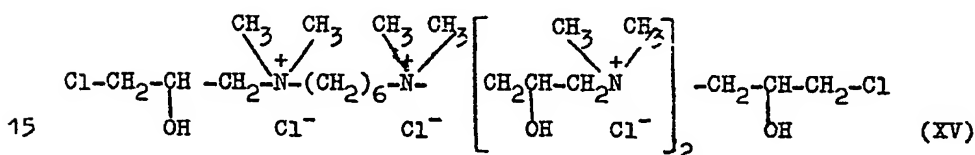
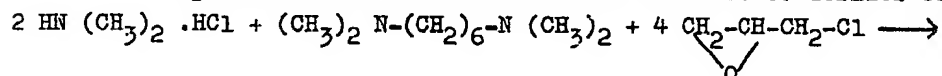


ou encore d'après la réaction suivante :

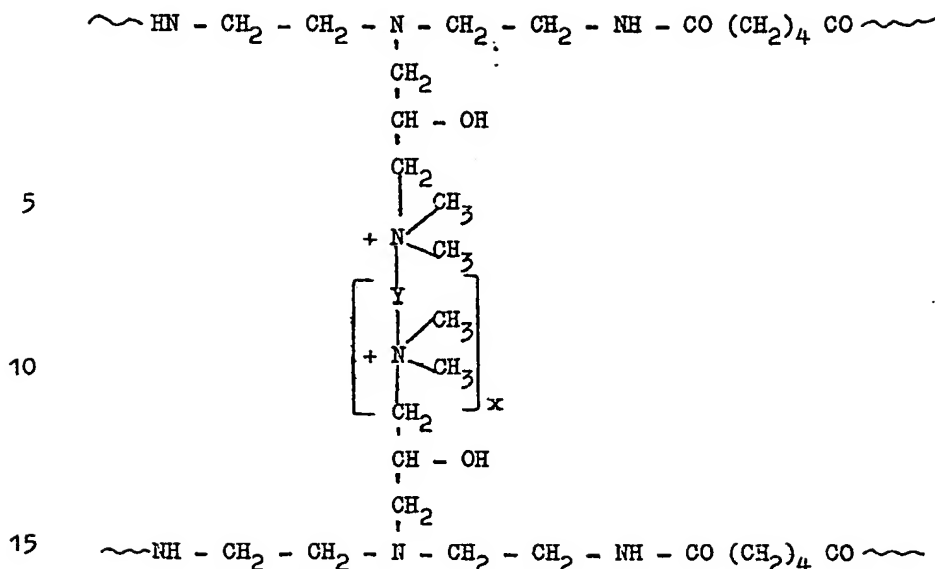


Lorsque, dans la formule générale II, le symbole x désigne un nombre supérieur à 2 les restes Y peuvent être identiques entre eux, comme c'est le cas pour l'agent d'alkylation bifonctionnel XI, ou encore être différents les uns des autres.

Le produit de la réaction suivante illustre ce dernier cas:



Le dernier stade du procédé concerne l'alkylation des polyamides de formule VII avec les agents d'alkylation bifonctionnels de formule II. Cette réaction a pour effet d'unir entre elles les molécules des polyamides VII par des ponts constitués par les agents d'alkylation II : les groupes amino secondaires du polyamide VII ainsi que les groupes amino primaires qu'il peut encore renfermer sont alors alkylés par les groupes époxy ou les groupes halohydrines du composé II. Puisqu'il se forme alors des macromolécules réticulées on peut désigner cette polyalkylation par l'expression "réaction de réticulation". Dans ces macromolécules les ponts de réticulation ont la constitution suivante, lorsqu'on part du polyamide V :



La réticulation (polyalkylation) peut être effectuée facilement en solution aqueuse et elle conduit aux produits finals actifs conformes à l'invention.

Le rapport quantitatif du polyamide à l'agent de réticulation (ou agent de polyalkylation) est d'une très grande importance. Si l'on utilise une trop grande quantité de l'agent de réticulation on obtient des produits insolubles dans l'eau qui n'entrent pas dans le cadre de la présente invention. Dans le procédé de l'invention on ajuste la quantité de l'agent d'alkylation bifonctionnel de telle façon qu'il se forme des produits à poids moléculaire élevé mais encore solubles dans l'eau. Il vaut mieux effectuer la réticulation avec une quantité aussi grande que possible de réticulant, c'est-à-dire avec une quantité qui, si on l'augmentait tant soit peu, donnerait déjà des produits de réticulation insolubles dans l'eau, car il se forme ainsi des produits finals très efficaces qui sont supérieurs aux produits moins réticulés. Si l'on pose égale à 100 % la quantité d'agent de polyalkylation maximum admissible, pour une concentration déterminée des partenaires réactionnels et pour une température déterminée, on effectuera la polyalkylation avec au moins 80 % d'agent de polyalkylation, de préférence avec de 90 à 100 %. En général les produits fabriqués avec de 90 à 95 % d'agent de polyalkylation sont particulièrement actifs en tant qu'agent de rétention de charge dans la fabrication du papier et les produits qui sont polyalkylés à un degré encore supérieur sont des agents d'égouttage (accélérateurs de filtration) et des adjuvants de flottation de grande efficacité pour l'industrie du papier ou du carton.

La réticulation est très simple à réaliser : il suffit de dissoudre le polyamide et le réticulant dans l'eau et de les laisser réagir l'un avec l'autre. On peut accélérer la réaction en augmentant la température et la concentration. En général il est avantageux d'effectuer la réticulation lentement afin que les produits formés aient une réticulation régulière. Lorsque la polyalkylation est effectuée en solution concentrée elle nécessite, pour donner des produits aussi réticulés que possible mais encore solubles dans l'eau, une bien moindre quantité de réticulant, par rapport au polyamide mis en jeu, que lorsqu'on opère en solution diluée. Il est important que l'alkylation soit menée jusqu'à son terme, c'est-à-dire que tous les groupes époxy ou halohydrines à effet alkylant, que contient le réticulant, prennent part à la réaction. Sinon, il se formerait des produits instables qui, au cours de leur conservation, pourraient subir lentement une alkylation complémentaire et se transformer ainsi en produits insolubles dans l'eau. Les produits macromoléculaires préparés selon l'invention doivent rester solubles dans l'eau après avoir été chauffés pendant 2 heures à 90° à un pH de 8 à 9, ce qui ne serait pas le cas si la réaction avec les agents d'alkylation bifonctionnels avait été incomplète. On considère comme solubles dans l'eau les produits qui se dissolvent à raison de 10 g dans un litre d'eau distillée en donnant une solution limpide homogène.

L'invention concerne également les polyamides à haut poids moléculaire et à cations actifs qui ont été préparés selon le procédé décrit ci-dessus. Ces produits de réticulation d'un genre nouveau renferment, dans les ponts de réticulation, au moins un ion d'ammonium quaternaire. Les ponts de réticulation sont constitués de fragments moléculaires caténiformes qui contiennent au moins 6 atomes de carbone et au moins un atome d'azote, ce qui résulte de la définition des agents d'alkylation bifonctionnels (formule II). Par ces caractéristiques structurales et par la bonne durée de stockage dont on a déjà parlé plus haut, les nouveaux polyamides cationiques à haut poids moléculaire diffèrent grandement des composés comparables connus (voir par exemple le brevet britannique N° 979.461).

Les nouveaux polyamides cationiques contiennent des groupes basiques de différents types, à savoir les ions ammoniums quaternaires dans les ponts de réticulation, les groupes amino secondaires non alkylés et les groupes amino tertiaires qui se forment lors de la réticulation et qui constituent en quelque sorte des "têtes de ponts". Les groupes amino secondaires et tertiaires peuvent se trouver à l'état libre ou à l'état de sels, par exemple sous forme des sels

qui prennent naissance, au cours de la réticulation, lorsque celle-ci est effectuée avec des agents d'alkylation de formule II qui contiennent des radicaux halohydrines. Suivant l'application que l'on a en vue on porte les polyamides réticulés, obtenus en solution aqueuse, au pH voulu de telle façon qu'ils se trouvent à l'état d'amines libres ou à l'état de sels. Le pH peut varier dans un intervalle étendu, par exemple entre 2 et 12. Le pH qui s'établit normalement au cours de la préparation, qui peut varier entre environ 8 et 9,5, peut être augmenté, par exemple par addition d'hydroxyde de sodium, ou être abaissé par addition d'un acide, tel que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide formique ou l'acide tartrique.

La présente invention a trait également à l'application des nouveaux composés. Ceux-ci sont des agents de floculation très efficaces qui peuvent servir à accélérer la sédimentation et la flottation dans des opérations de grande importance technique. Dans l'industrie du papier les nouveaux polyamides cationiques à haut poids moléculaire sont de précieux agents de rétention car ils retiennent sur la "table" (toile métallique) les fines fibres cellulosiques et les charges minérales lors de la formation de la feuille ; en outre, ils accélèrent l'égouttage et l'opération de filtration sur la table de la machine à papier, ce qui est particulièrement intéressant dans la fabrication de papiers épais et du carton. En comparaison des autres agents de rétention et accélérateurs d'égouttage utilisés dans l'industrie du papier et du carton, les nouveaux produits ont de précieux avantages, notamment les suivants :

Le papier traité jaunit moins et l'efficacité des azurants optiques dans le papier est moins altérée. De plus, la solidité à l'état humide du papier et du carton n'est sensiblement pas augmentée par la présence des nouveaux composés, ce qui facilite le travail des déchets de papier. Dans la fabrication de la cellulose les nouveaux polyamides peuvent être utilisés comme accélérateurs de l'opération de filtration par laquelle la cellulose est séparée de l'eau.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Les températures y sont exprimées en degrés centigrades.

A. Exemples relatifs à la préparation des polyamides.

1. Préparation du produit intermédiaire.

1.1. Dans un récipient muni d'un agitateur on dilue avec 40 kg d'eau, tout en refroidissant extérieurement, 109 kg (1,06 kg mole) de diéthylène-triamine, suffisamment lentement pour

que la température intérieure reste inférieure à 70°. On introduit ensuite 146 kg (1,00 kg mole) d'acide adipique pulvérisé, suffisamment lentement pour que la température intérieure puisse être maintenue à 50-90° par refroidissement extérieur. On ferme le récipient et on y adapte une colonne de fractionnement à laquelle succède un réfrigérant descendant. A l'aide d'un bain d'huile on chauffe le mélange sous azote de manière à porter sa température à 120-130° en une heure, puis à 170-175° en six heures (température intérieure). L'eau, dont une partie a été utilisée pour la solution et l'autre
5
10 partie a été engendrée par la condensation, est éliminée par distillation au moyen de la colonne : la quantité de diéthylène-triamine entraînée par la vapeur d'eau est alors inférieure à 0,4 kg. On agite pendant encore 3 heures à 170-175°, puis on remplace la colonne équipée de son réfrigérant descendant par un réfrigérant à reflux.
15 Après refroidissement à 150-160° on fait arriver 219 kg d'eau à une vitesse telle que la température intérieure tombe peu à peu à 100-105° sans que cesse le reflux. On fait bouillir pendant encore une heure à reflux; après refroidissement, on obtient une solution limpide du produit intermédiaire qui renferme 50 % de substance solide.

20 1.2. On opère comme décrit sous 1.1. mais en utilisant 0,97 mole de diéthylène-triamine (au lieu de 1,06 mole) par mole d'acide adipique.

1.3. En opérant de la même façon que sous 1.1. on dissout 51,5 g (0,5 mole) de diéthylène-triamine et 87,7 g (0,6 mole) de triéthylène-tétramine dans 50 g d'eau, puis on introduit 146 g (1 mole)
25 d'acide adipique. On chauffe lentement à 175° sous atmosphère d'azote, tout en chassant l'eau par distillation au moyen d'une petite colonne de fractionnement. Au bout de 3 heures à 175° on remplace la colonne de fractionnement par un réfrigérant à reflux. Après refroidissement
30 à 150° on verse lentement 266 g d'eau à une vitesse telle que la solution se maintienne constamment à l'ébullition et que la température intérieure, à la fin de l'opération, soit de 103-106°. Après 1 heure d'ébullition on obtient une solution limpide qui renferme 50 % d'un polyamide contenant, entre ses groupes amides, tantôt un,
35 tantôt deux groupes -NH-, reliés par des ponts éthylènes.

Le même produit de condensation se forme également lorsqu'on chauffe 0,5 mole de diéthylène-triamine, 0,6 mole de triéthylène-tétramine et 1 mole d'adipate de diméthyle, avec enlèvement de méthanol. Ce dernier commence dès la température de 100° et peut
40 être achevé par chauffage à 150°.

1.4. On procède comme indiqué à l'exemple 1.1. avec cette différence toutefois que l'on remplace les 109 kg de diéthylène-triamine par 131 kg (1 kg mole) de bis-(3-aminopropyl)-amine. On obtient une solution aqueuse limpide à 50 % du produit intermédiaire,

solution qui, lorsqu'elle est conservée à la température ambiante, ne laisse pas déposer de substances solides.

1.5. On agite 233 g (1,15 mole) de spermine, c'est-à-dire de N.N'-bis-(3-aminopropyl)-1.4-diamino-butane, avec 174 g (1 mole) d'adipate de diméthyle et on chauffe le mélange à 150-155°, sous azote, jusqu'à ce que l'élimination de méthanol soit terminée. On obtient ainsi un produit intermédiaire qui est soluble dans l'eau et qui peut être converti, avec le réticulant décrit à l'exemple 2.1. en un polyamide cationique soluble dans l'eau.

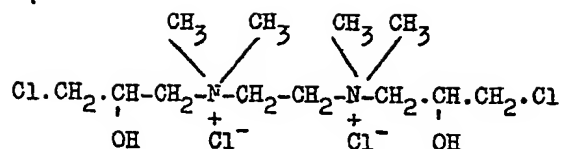
10 2. Préparation du réticulant.

2.1. On mélange 205,5 kg de glace avec 112,5 kg d'une solution à 40 % de diméthyl-amine (1 kg mole) dans un récipient en acier inoxydable muni d'un dispositif d'agitation et on ajoute à ce mélange 100 kg d'acide chlorhydrique à 36,5 % (1 kg mole) à une 15 vitesse telle que la température intérieure reste constamment au-dessous de 25°. On obtient une solution de chlorure de diméthyl-ammonium dont le pH va de 4 à 7. On ajoute encore une fois 112,5 kg de la solution à 40 % de diméthyl-amine (1 kg mole) et on verse dans le mélange 277,5 kg d'épichlorhydrine suffisamment lentement 20 pour que la température intérieure puisse être maintenue à 28-32° par un refroidissement extérieur. On laisse la réaction s'accomplir à cette température pendant quelques heures et on obtient de cette façon une solution limpide qui renferme 50 % du réticulant de formule X dans un état de pureté satisfaisant.

25 Il n'y a pratiquement pas d'épichlorhydrine ayant échappé à la réaction ni de produit secondaire non ionogène, comme la dichlorhydrine du glycérol, ainsi que cela ressort du fait que, lorsqu'on effectue un partage entre éther et eau, l'éther n'absorbe presque rien.

30 A l'analyse on trouve, par mole de réticulant, 2 moles de chlore sous forme ionogène et 2 moles sous forme non ionogène.

2.2. On agite 50 g (0,5 mole) d'acide chlorhydrique à 36,5 % avec 61,8 g d'eau sur un bain d'eau à 10-15° et on ajoute goutte à goutte 29 g (0,25 mole) de N.N'.N'-tétraméthyl-éthylène- 35 diamine suffisamment lentement pour que la température intérieure ne dépasse jamais 40°. A une température du bain de 20-25° on ajoute 46,25 g (0,5 mole) d'épichlorhydrine et il se forme alors deux phases. On règle la température du bain à 40°. La température intérieure monte à 53° en 40 minutes : l'épichlorhydrine réagit alors 40 et le mélange devient monophasé. On agite pendant encore 16 heures à 40° et l'on obtient une solution limpide de pH égal à 7-7,1, qui renferme 50 % du réticulant répondant à la formule suivante



3. Préparation des produits finals.

5 3.1. Cet exemple décrit la réaction du produit intermédiaire
 1.1. avec le réticulant 2.1, la réticulation étant poussée aussi
 loin que possible. Lorsqu'on opère en solution aqueuse avec une
 teneur en corps solide de 40 %, le rapport du réticulant au pro-
 duit intermédiaire est d'environ 20:100. Du fait que les corps de
 10 départ ne sont pas très purs et sont accompagnés d'autres corps on
 est obligé de déterminer, par des essais préliminaires, le rapport
 optimal pour lequel il se forme un produit très fortement réticulé
 mais encore soluble dans l'eau, on se contentant de la qualité des
 corps de départ que l'on a à sa disposition. Supposons par exemple
 15 que 5 essais préliminaires, effectués sur 50 g de matières, res-
 pectivement avec 20,0, 20,2, 20,4, 20,6 et 20,8 parties de ré-
 ticulant pour 100 parties de produit intermédiaire, aient montré
 que les rapports les plus élevés, c'est-à-dire 20,6 et 20,8:100,
 conduisent à des produits finals renfermant des fractions solu-
 20 bles, on effectue alors la réaction sur une grande échelle avec
 le rapport 20,3:100, cela de la façon exposée ci-dessous.

Dans un récipient muni d'un dispositif d'agitation et
 susceptible d'être chauffé par un bain d'eau on mélange 9,0 kg
 du produit intermédiaire à 50 % décrit à l'exemple 1.1. avec 1,83 kg
 25 du réticulant à 50 % obtenu selon l'exemple 2.1. et 2,7 kg d'eau.
 La solution à 40 % de substances solides est agitée pendant 2 heures
 à 25-35°, pendant 2 heures à 45° et pendant 15 heures à 50-55°.
 Alors qu'elle était très fluide au début, cette solution devient
 de plus en plus visqueuse et, au bout d'environ 8 heures, elle
 30 s'est convertie en une pâte très épaisse qui a tendance à monter
 le long de l'agitateur. A la fin de l'opération, la pâte est re-
 devenue un peu plus fluide.

Le produit de réticulation ainsi obtenue est un excellent
 accélérateur d'égouttage pour l'industrie du carton (voir le cha-
 35 pitre B).

Pour transformer le produit obtenu en un produit facile à
 diluer on le dilue, à 50°, avec sa quantité d'eau, sa concentration
 tombant alors à 20 %. On obtient ainsi une solution fluide de pH
 égal à 8,8-8,9 et de densité égale à 1,04.

40 3.2. Dans cet exemple on fait réagir, de la manière dé-
 crite à l'exemple 3.1., le produit intermédiaire 1.1. avec le réticu-
 lant 2.1. On opère toutefois dans une solution renfermant 30 % de

substance solide. (au lieu de 40 %) si bien que pour obtenir également un produit très fortement réticulé et encore soluble dans l'eau, il faut une quantité de réticulant bien supérieure, par rapport au produit intermédiaire. Néanmoins, dans le cas présent, 5 on reste nettement au-dessous du taux de réticulation maximum admissible. On procède de la façon suivante.

Dans un récipient chauffable équipé d'un dispositif d'agitation on mélange 10 kg de la solution de produit intermédiaire à 50 %, qui a été décrite à l'exemple 1.1., avec 2,52 kg de la solution 10 de réticulant à 50 %, obtenue selon l'exemple 2.1., et avec 8,38 kg d'eau. Tout en agitant bien on chauffe en 1 heure à 90° sous azote et maintient à cette température pendant 2 heures. Après refroidissement on obtient une solution limpide, assez visqueuse, à 30 % d'un polyamide cationique réticulé. Ce polyamide est un précieux agent 15 de rétention pour les charges et les fibres fines dans la fabrication du papier.

3.3. On opère de la même façon qu'à l'exemple 3.1. mais en utilisant, au lieu du produit intermédiaire 1.1., le produit intermédiaire 1.2. Pour obtenir un produit présentant le taux de réticulation le plus élevé possible mais ayant encore une bonne solubilité dans l'eau, il faut environ trois fois moins de réticulant 20 2.1. que dans l'exemple 3.1., c'est-à-dire que le rapport entre le réticulant et le produit intermédiaire est d'environ 6,7:100 alors qu'il était d'environ 20:100 à l'exemple 3.1.

25 Le polyamide cationique ainsi préparé est obtenu sous la forme d'une solution aqueuse visqueuse à 20 %. C'est un excellent agent d'égouttage pour les suspensions de cellulose : dans l'essai d'égouttage (voir le chapitre B) il fait preuve d'une efficacité analogue à celle du produit préparé selon l'exemple 3.1.

30 B. Efficacité des produits finals sur l'égouttage.

Pour évaluer le comportement lors de l'égouttage on utilise le temps nécessaire pour que s'échappe une quantité déterminée de filtrat d'une suspension de cellulose non blanchie renfermant l'adjuvant d'égouttage et l'on compare la valeur obtenue à celle 35 que donne une suspension dépourvue d'adjuvant. La méthode d'essai mise en oeuvre est décrite dans Merkblatt V/7/61 du "Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure".

Dans le tableau suivant on compare l'effet de trois produits commerciaux et de la substance active de l'exemple 3.1. sur 40 la durée de filtration en secondes. La concentration en % est relative à des produits secs et exprime le nombre de grammes de substance active pour 100 g de cellulose sèche à l'air.

	Concentration en %						
	0,0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6
Polymin HS ¹⁾	174	160	152	100	41	43	54
Polymin FL ¹⁾	174	165	140	71	44	51	63
5 Tydex 12 ²⁾	174	156	132	70	35	37	44
Exemple 3.1.	174	113	88	50	16	7	<5

1) Produit commercial de la société Badischen Anilin- und Sodafabrik.

2) Produit commercial de la société Dow Chemical Inc.

10 Les valeurs numériques contenues dans le tableau précédent montrent nettement que les trois produits commerciaux sont beaucoup moins actifs que le produit préparé selon l'exemple 3.1.

C. Exemples d'applications.

- Egouttage -

15 Un problème très important que l'on rencontre dans la fabrication du papier ou du carton à l'aide de vieux papiers est l'égouttage de la pâte à papier sur la "table" (c'est-à-dire la toile métallique de la machine à papier) car c'est cette opération qui détermine la vitesse de passage de la pâte et, partant, le rythme de production. Au moyen d'adjuvants appropriés, comme par exemple la "Polymin HS" de la BASF, on peut accélérer l'égouttage de la pâte à papier, ce qui permet d'augmenter sensiblement la production.

L'efficacité du produit de l'exemple 3.1. a été étudiée dans une cartonnerie sur une machine à papier à longue table et elle 25 a été comparée à celle de la "Polymin HS". On a fabriqué un carton ayant un poids au mètre carré de 280 grammes avec une pâte à papier renfermant 85 parties de vieux journaux, 15 parties de cellulose sulfitique non blanchie, 0,3 partie de colle résineuse et 1,2 partie de sulfate d'aluminium ; dans l'un des essais on ajoute le produit 30 de l'exemple 3.1., qui renferme 20 % de substance sèche, et dans un deuxième essai on ajoute la "Polymin HS" sous la forme d'une solution à 0,25 %, juste avant la montée de la pâte.

Avec une quantité d'adjuvants de 0,3 %, par rapport à la pâte à papier sèche à l'air, le produit de l'exemple 3.1. apporte 35 un meilleur égouttage que la "Polymin HS", ce qui se traduit par

le fait que le niveau d'eau est beaucoup plus près lors de la montée de la pâte et que la consommation de vapeur par tonne de carton sec. est plus faible. La rétention exercée par le produit de l'exemple 3.1. est également meilleure que celle qu'exerce la Polymine :
 5 le passage à travers le tamis est en effet plus faible d'environ 20 %.

- Rétention -

("rendement de la charge").

L'efficacité du produit de l'exemple 3.2. a été étudiée
 10 dans une papeterie sur une machine à longue table et a été comparée à celle de l'adjuvant connu sous le nom de "Kymene 557" de Hercules Powder. On fabrique un papier de grammage égal à 80 g/m². La pâte à papier renferme 45 parties de cellulose sulfite de conifères blanchie, 35 parties de cellulose sulfite de hêtre blanchie,
 15 20 parties de sciure de bois, 2 parties de colle de résine, 3 parties de sulfate d'aluminium et 28 parties de kaolin. On ajoute des quantités égales des deux adjuvants, relativement à la teneur en substance sèche (0,01 % par rapport à la pâte à papier sèche à l'air), juste avant la montée de la pâte. Le produit de l'exemple 3.2. provoque
 20 une meilleure rétention que le "Kymene 557", ce dont on peut se rendre compte en comparant les teneurs en charge obtenues par incinération d'échantillons de papier.

- Flottation -

Sur une machine à papier on fabrique un papier pour couvertures contenant du bois, dont le poids au mètre carré est de 80 g
 25 et qui a une teneur en cendres de 17 %. L'eau d'égouttage obtenue a une teneur en corps solides de 3110 mg par litre et elle est traitée de la manière habituelle, dans l'appareil de flottation, afin que soit régénérés les corps solides. L'eau qui s'écoule de l'appareil de flottation renferme encore 1460 mg de corps solides par litre.
 30 Si l'on ajoute à l'eau d'égouttage 0,5 % ou 0,8 % de la solution obtenue selon le dernier paragraphe de l'exemple 3.1., les pourcentages étant rapportés à la matière solide contenue dans l'eau d'égouttage, alors l'eau qui s'écoule de l'appareil de flottation
 35 ne renferme plus que 78 et 25 mg, respectivement, de corps solides par litre.

R E S U M E

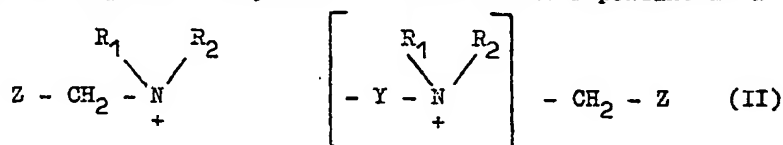
La présente invention comprend notamment :

- 1°) Un procédé de préparation de nouveaux polyamides
 40 cationiques ayant une bonne solubilité dans l'eau, procédé selon lequel on fait réagir des polyalkylène-polyamines contenant deux groupes amino primaires, au moins un groupe amino secondaire et des groupes alkylènes renfermant de 2 à 4 atomes de carbone, avec des acides

dicarboxyliques répondant à la formule générale



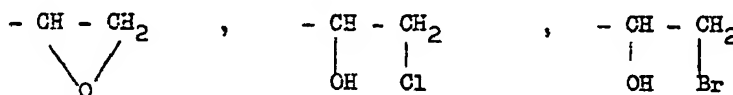
dans laquelle m désigne un nombre entier de 4 à 8, ou avec un dérivé fonctionnel d'un tel acide dicarboxylique, dans un rapport molaire pouvant aller de 0,85:1 à 1,2:1, et on alkyle jusqu'à épuisement de l'agent d'alkylation les produits de réaction, en solution aqueuse, avec des agents d'alkylation bifonctionnels répondant à la formule II



10 dans laquelle

x désigne un nombre entier de 0 à 7,

Z désigne l'un des groupements suivants :



15 R_1 et R_2 représentent chacun un groupe alkyle inférieur ou un groupe hydroxyalkyle inférieur,

Y désigne un radical alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, un radical 2-hydroxy-1.3-propylène ou l'un des deux radicaux suivants :

20 $\text{-- CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ et

$\text{-- CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$

la quantité de l'agent d'alkylation bifonctionnel étant choisie de telle sorte que le produit d'alkylation reste encore en solution.

25 2°) Un mode d'exécution du procédé spécifié sous 1°, selon lequel on utilise une quantité de l'agent d'alkylation bifonctionnel égale à au moins 80 %, de préférence supérieure à 90-95 %, de la quantité qui serait nécessaire pour obtenir un produit final qui soit encore tout juste soluble dans l'eau.

30 3°) Les applications suivantes des polyanides dont la préparation est décrite sous 1° et 2° :

- a) en tant qu'agents de floculation ;
- b) en tant qu'adjuvants pour la purification d'eaux usées renfermant des corps en suspension ;
- c) en tant qu'adjuvants de flottation dans l'industrie du papier ;

d) en tant qu'agents de rétention ;

e) en tant qu'accélérateurs de filtration pour la filtration de suspensions aqueuses.

5 4°) A titre de produits industriels nouveaux, les polyamides dont la préparation est décrite sous 1° et 2°.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.